

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003239089
PUBLICATION DATE : 27-08-03

APPLICATION DATE : 19-02-02
APPLICATION NUMBER : 2002041467

APPLICANT : DAINIPPON INK & CHEM INC;

INVENTOR : MURAKAMI KAZUO;

INT.CL. : C23F 11/00 C08F 2/44 G11B 7/24

TITLE : UV CURING RESIN COMPOSITION AND OPTICAL DISK USING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a UV curing resin composition having an excellent corrosion resistance or adhesion property or adhesiveness to a thin film consisting of silver or its alloy and to provide an optical disk which is formed with a cured film for a protective layer by using this composition and has the high durability and high reliability equal to or higher than those of the optical disk formed by using gold as its material even when the light reflection layer of the optical disk is formed of silver or its alloy.

SOLUTION: The UV curing resin composition is formed of a composition containing a specific phenolic compound possessing a group having a thioether structure as a substituent and the optical disk is formed with the curing film for the protective layer by using such composition.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-239089

(P2003-239089A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 F 11/00		C 2 3 F 11/00	B 4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 4 K 0 6 2
G 1 1 B 7/24	5 3 4	G 1 1 B 7/24	5 3 4 C 5 D 0 2 9
	5 3 8		5 3 8 E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-41467 (P2002-41467)

(22) 出願日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 斉藤 弘一

埼玉県上尾市本町4-7-25ク* ランハイ
ム小川A-102

(72) 発明者 村上 和夫

埼玉県川越市伊勢原町5-5-5-8-
407

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型樹脂組成物及びこれを用いた光ディスク

(57) 【要約】

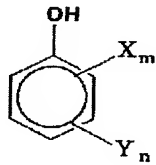
【課題】 銀又はその合金からなる薄膜に対する防食性および密着性ないしは接着性に優れた紫外線硬化型樹脂組成物の提供、また、該組成物を使用して保護層用硬化膜を形成した光ディスクとすることにより、その光ディスクの光反射層材料を銀又はその合金とした場合であっても、金を材料としたときと同等以上に、高耐久性で高信頼性である光ディスクを提供する。

【解決手段】 紫外線硬化型樹脂組成物を、チオエーテル構造を有する基を置換基として持つ、特定のフェノール系化合物を含有した組成物とする、また、該組成物を使用して保護層用硬化膜を形成した光ディスクとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀又はその合金からなる薄膜に接する硬化膜形成用の紫外線硬化型樹脂組成物であって、下記一般式(1)

【化1】



(1)

〔ここで、Xはアルキルチオエーテル(—S—R；なおここで、Sはイオウ原子、Rはアルキル基を示す)基を、Yは水素原子またはアルキル基を、さらに、mおよびnは、m=1～5の整数、n=0又は1～4の整数であって、m+n=5を、それぞれ、表わす〕で表わされるチオエーテル構造の置換基を有したフェノール系化合物を、組成物に対して、0.05～5質量%含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 基板上に銀又はその合金の薄膜からなる光反射層とそれに接する硬化膜とを有する光ディスクにおいて、前記硬化膜が請求項1記載の紫外線硬化型樹脂組成物からなる硬化膜であることを特徴とする光ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銀又はその合金からなる光反射層とその保護層としての硬化膜とを有する光ディスクにおける、前記硬化膜の形成に好適な紫外線硬化型樹脂組成物及びそれを使用した光ディスクの耐久性改良の技術に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、光ディスクにおける光反射層用材料としては、金もしくはアルミニウム又はそれらの合金等が広く用いられている。ここで、金は、光反射率と耐食性は高いが高価である。それにも拘わらず、光吸収性が大きい有機色素を記録層として使用するCD-R等の光ディスクにおいては、高い光反射率の光反射層とする必要性から、高価な金を利用せざるを得ないという事情が有った。このため、この用途分野では、高価という金の欠点を解消できる、より安価な材料が望まれていた。一方、アルミニウムは、光反射率は金に対して低いものの、耐食性が比較的高くかつ安価である。そのため、CD-ROM等の再生専用型の光ディスクには利用できるものの、光反射率が低いという欠点のために、記録層として有機色素を使用するCD-R等の光ディスクには不向きで、使用できなかった。すなわち、金とアルミニウムのいずれもが、CD-R等の有機色素を記録層とする光ディスクの光反射層用材料としては、不満足な点を持っていた。

【0003】このため、それらに代わる光反射層用材料として、近年、銀が注目され、広く使用されるようになってきている。その理由は、銀が、光反射率においては金と同等、価格においてはアルミニウム並みに安価ということに依る。しかしながら、銀には、耐食性が低いという欠点が存在する。そのため、銀を光反射層用材料とした光ディスクにあっては、光反射層と保護層との層間で異常が発生し易く、それが起因となり、銀を光反射層用材料とした光ディスクの信頼性・耐久性が、金のものに比較して劣ることになるという問題点があった。

【0004】

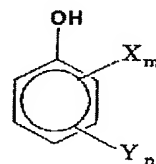
【発明が解決しようとする課題】この様な状況に鑑み、本発明は、銀又はその合金からなる薄膜の欠点である低耐食性をカバーし得る紫外線硬化型樹脂組成物を提供し、それを使用して、銀又はその合金からなる光反射層の保護層用の硬化膜を形成した光ディスクを提供するものである。すなわち本発明の目的は、銀又はその合金からなる薄膜に対する防食性および密着性ないしは接着性に優れた紫外線硬化型樹脂組成物の提供であり、また同時に、前記紫外線硬化型樹脂組成物を使用して保護層用硬化膜を形成した光ディスクとすることにより、その光ディスクの光反射層材料を銀又はその合金からなる薄膜とした場合であっても、金を材料としたときと同等以上に、高耐久性で高信頼性である光ディスクを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、紫外線硬化型組成物に、チオエーテル構造を有する基を置換基として持った特定のフェノール系化合物を含有させることにより、銀又はその合金からなる光反射層に対する防食性が向上し、また同時に、該組成物を使用して保護層用硬化膜を形成した光ディスクとすることにより、光反射層と硬化膜との相互間に異常発生が生じないため、高信頼性・高耐久性の光ディスクをすることができるとを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】すなわち本発明は、銀又はその合金からなる薄膜に接する硬化膜形成用の紫外線硬化型樹脂組成物であって、下記一般式(1)

【化2】



(1)

〔ここで、Xはアルキルチオエーテル(—S—R；なおここで、Sはイオウ原子、Rはアルキル基を示す)基を、Yは水素原子またはアルキル基を、さらに、mおよびnは、m=1～5の整数、n=0又は1～4の整数で

あつて、 $m+n=5$ を、それぞれ、表わす)で表わされるチオエーテル構造の置換基を有したフェノール系化合物を、組成物に対して、0.05～5質量%含有する紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0007】また本発明は、基板上に銀又はその合金の薄膜からなる光反射層とそれに接する硬化膜とを有する光ディスクにおいて、前記硬化膜が上記一般式(1)で表わされるフェノール系化合物を含有する前記紫外線硬化型樹脂組成物からなる硬化膜であることを特徴とする光ディスクである。

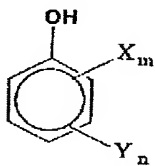
【0008】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物からなる硬化膜は、銀又はその合金からなる薄膜に対する腐食性が極めて小さく、これに対して安定した保護膜を形成することができる。また本発明の光ディスクは、上記紫外線硬化型樹脂組成物を使用して硬化膜を形成しているため、銀又はその合金からなる光反射層の耐食性が良好となり、光反射層が金からなる光ディスクに比較して同等以上に、信頼性および耐久性に優れた光ディスクである。

【0009】銀又はその合金からなる光反射層とそれに接する紫外線硬化型樹脂組成物からなる硬化膜とを有する光ディスクにおいては、光反射層と硬化膜との接着性が劣る場合、次のような現象が顕著に発生する。すなわち、高温高湿環境下に所定時間の曝露負荷で、銀又はその合金からなる光反射層から硬化膜が剥離するという現象であつて、この現象が起きると、光反射層の耐腐食性は大きく低下する。この現象は、従来の紫外線硬化型樹脂組成物では起きるが、本発明の特定のフェノール化合物を含有した組成物にあつては、起きることがない。この現象の発生有無は、JIS K 5400記載の耐塩水性試験を実施し、硬化膜の割れ・膨れ・剥がれを観察することにより評価し判定した。その結果、本発明の光ディスクは、後述の3質量%塩化ナトリウム水溶液浸漬法で、硬化膜の外観変化が認められず、耐久性は極めて良好であつた。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、紫外線硬化性成分と特定のフェノール系化合物とを必須成分として構成する。本発明の組成物に含有させるフェノール系化合物は、下記一般式(1)

【化3】



(1)

(ここで、Xはアルキルチオエーテル(—S—R; なおここで、Sはイオウ原子、Rはアルキル基を示す)基を、Yは水素原子またはアルキル基を、さらに、mおよ

びnは、 $m=1\sim5$ の整数、 $n=0$ 又は $1\sim4$ の整数であつて、 $m+n=5$ を、それぞれ、表わす)で表わされるチオエーテル構造の置換基を有したフェノール系化合物である。特に、置換基Xには、チオエーテル構造(又は、チオエーテル結合)が存在することが必須条件である。前記フェノール系化合物としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、特に好ましくは、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールである。これらは、市販品として、容易に入手可能である。

【0011】前記フェノール系化合物の使用量は、紫外線硬化型樹脂組成物に対して、0.05～5質量%含有させることが好ましく、特に好ましくは、0.5～1.0質量%である。含有量が0.05質量%以下になると、耐久性向上化に対する効果が乏しく、5質量%以上になると、含有させたフェノール系化合物中の不純物等の影響により、環境負荷後に光ディスクのエラーレートの上昇が起り、好ましくない。

【0012】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物中の紫外線硬化性成分は、紫外線を照射することにより硬化する成分であれば特に制限はないが、光重合性化合物と光重合開始剤とを主成分とすることが好ましい。光重合性化合物としては、重合性モノマーおよび重合性オリゴマーが使用できる。

【0013】重合性モノマーとしては、各種の単官能および多官能モノマーが使用できる。単官能モノマーとしては、単官能(メタ)アクリレート或多官能(メタ)アクリレートがあり、使用できる。

【0014】単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、置換基としてメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、ノニルフェノキシエチルテトラヒドロフルフリル、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0015】多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジ(メタ)アクリレート、ネオ

ベンチルグリコール 1 モルに 4 モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン 1 モルに 3 モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオールジまたはトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

【0016】重合性オリゴマーとして、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等がある。

【0017】本発明に使用する光重合開始剤は、用いる重合性オリゴマー及び／または重合性モノマーに代表される紫外線硬化性化合物が硬化できる公知慣用のものがいずれも使用できる。光重合開始剤としては、分子開裂型または水素引き抜き型のものが本発明に好適である。

【0018】本発明に使用する光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインイソブチルエーテル、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンジル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン及び2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン等の分子開裂型や、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタルフェノン、4-ベンズイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド等の水素引き抜き型の光重合開始剤を使用することができる。

【0019】また、上記光重合開始剤に対する増感剤として、例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N, N-ジメチルベンジルアミン及び4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等の、前述重合性成分と付加反応を起こさないアミン類を併用することもできる。もちろん、上記光重合開始剤や増感剤は、紫外線硬化性化合物への溶解性に優れ、紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いることが好ましい。

【0020】次に本発明に係わる光ディスクの実施形態の例について説明する。まず、ポリカーボネート等からなる円形透明樹脂基板上に、信号に対応するピットを形成し、さらにその上に光反射層を設けて記録層としたディスクを用意する。ここで、ピットの代わりに有機色素、相変化記録材料等の層を設け、その上に光反射層を積層して記録層としたディスクを用いてもよい。

【0021】前記記録層用の有機色素としては、記録に用いるレーザー光によってピットを形成することができるものであれば特に制限なく使用でき、例えば、シアニン系、フタロシアニン系、アゾ系、ナフタロシアニン系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系、ピリリウムないしチアピリリウム塩系、スクワリリウム系、クロコニウム系、ホルマザン系、金属錯体色素系等が挙げられる。また、色素に一重項酸素クエンチャーを混合して用いるのもよい。クエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオ- α -ジケトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。また、窒素のラジカルカチオンを有するアミン系化合物やヒンダードアミン等のアミン系のクエンチャーも好適である。他の前記記録層用材料である相変化記録材料としては、カルコゲン合金が使用でき、例えば、GeSbTe、AgInSbTe等が挙げられる。さらに、光反射層は、銀又はその合金をスパッタリング、蒸着等の方法で薄膜を形成することにより得ることができる。

【0022】次に、本発明に係る紫外線硬化型樹脂組成物を使用して、本発明の光ディスクを得る。すなわち、前記光反射層上に、スピンコート法等により、硬化後の膜厚が3~20 μm になるように該組成物を塗布した後、紫外線照射して、硬化膜を形成することにより光ディスクとする。ここで、紫外線を照射する手段としては、例えば、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等の連続照射方式の紫外線照射装置または、キセノンフラッシュ等の閃光照射方式の紫外線照射装置を使用できる。

【0023】なお、本発明の光ディスクは、レーザー光による情報の記録・再生を、従来のように樹脂基板を通して行うものであっても良いし、または、本発明に係る紫外線硬化型組成物の硬化膜を通して行うものであっても良い。

【0024】(実施例)次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

<実施例1, 2および比較例1, 2>下記の表1に示した配合により、各組成材料を60℃で3時間加熱・溶解して、紫外線硬化型樹脂組成物を調製した。

【0025】次に、厚さ1.2mm、直径120mmのポリカーボネート基板上に、フタロシアニン系色素からなる記録層、銀からなる光反射層を順に積層し、さらにその上に、実施例及び比較例の各組成物を硬化後の保護層硬化膜の厚みが7~9 μm になるよう塗布し、120 W/cmの集光型高圧水銀灯(アイグラフィックス(株)製、H03-L31)を使用して光量0.25 J/cm² (同社積算光量計UVPF-36)の紫外線を照射して硬化膜とし、評価用の各光ディスクサンプルを作製した。

【0026】＜評価方法＞作製した光ディスクサンプルについて、室温（25±3℃）で、3質量％塩化ナトリウム水溶液（塩水）中に14～18時間浸漬し、その後サンプルを引き上げて蒸留水をかけることにより洗浄したのち乾燥させ、紫外線硬化型樹脂組成物からなる硬化膜の外観状態を目視で観察して評価した。評価結果を、下記表1に示した。評価結果は、3質量％塩化ナトリウム水溶液

（塩水）に浸漬させたものと浸漬させなかったものとの比較による、硬化膜外観状態の変化の有無であり、「変化なし」のときは良好、「変化有り」のときは不良とし、その時の状態を併記した。

【0027】

【表1】表1. 実施例及び比較例の組成と評価結果

組 成 成 分	重 合 性 質 量 部 分	組 成 成 分	実 施 例 1	実 施 例 2	比 較 例 1	比 較 例 2
V	フェノール系化合物	BPA (EO) DA	50	50	50	50
		DCPDA	10	10	10	10
		TMPTA	10	10	10	10
		NPGDA	22	22	22	22
		エチレンオキサイド変性リン酸ジメタクリレート	0.04	0.04	0.04	0.04
		HCPK	8	8	8	8
		4,6-ビス(オクチルチオエテル)- o-クレゾール	0.5	1	0	0
		2,2-メチレンビス(4-メチル -6-tert-ブチルフェノール)	0	0	1	0
		添加剤	メガフロッグF-173	0.2	0.2	0.2
		光ディスクサンプル・塩水浸漬後の、 硬化膜の外観状態	変化なし (良好)	変化なし (良好)	変化有り 内外周部に 硬化膜の 剥がれ発生 (不良)	変化有り 内外周部に 硬化膜の 剥がれ発生 (不良)

表1中の略号は、以下の化合物を表す。

BPA (EO) DA：ビスフェノールA 1モルに4モルのエチレンオキサイドを付加して得たジオールのジアクリレート

DCPDA：ジシクロペンタニルジアクリレート

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート

NPGDA：ネオペンチルグリコールジアクリレート

HCPK：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

【0028】表1から明らかなように、本発明に係わる実施例1、2で得られた紫外線硬化型樹脂組成物からなる硬化膜を保護層として用いた光ディスクは、3質量％塩化ナトリウム水溶液（塩水）への浸漬後も、硬化膜の外観変化が認められず、光ディスクの耐久性に優れることが判る。一方、置換基がチオエーテル構造を有していないフェノール系化合物を含有させた組成物の使用である比較例1のサンプルでは、光ディスク内外周部において硬化膜の剥がれが発生し、光ディスクの耐久性が劣るこ

とが判る。さらに、フェノール系化合物を、一切含有させない組成物の使用である比較例2のサンプルでも、同様に、光ディスク内外周部において硬化膜の剥がれが発生し、光ディスクの耐久性が劣ることが判る。

【0029】

【発明の効果】基板上に銀又はその合金からなる光反射層及びそれに接する紫外線硬化型樹脂組成物からなる硬化膜を保護層として有する光ディスクにおいて、前記硬化膜を本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を使用して形成した光ディスクとする。これにより、前記光反射層と前記硬化膜との密着性ないし接着性が向上し、銀又はその合金からなる光反射膜と硬化膜保護層との層間への水及び／又は溶質の浸透ないし浸入を防止できて硬化膜の剥がれ発生が抑制でき、耐薬品性（薬品としては、例えば、3質量％塩化ナトリウム水溶液（塩水））や耐候性等に優れた、高耐久性で高信頼性の光ディスクを提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 PA33 PA45 PB24
4K062 AA01 BC11 CA10 DA10 FA09
FA11 FA16 GA01
5D029 LA03 LB03 LC21